

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

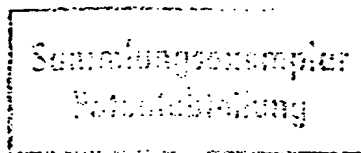


DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 33 11 650 C 2

⑤① Int. Cl. 4:
C 01 B 33/04
C 01 B 33/02

②① Aktenzeichen: P 33 11 650.4-41
②② Anmeldetag: 30. 3. 83
④③ Offenlegungstag: 13. 10. 83
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 11. 87



DE 33 11 650 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③③ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
31.03.82 US 363823

⑦③ Patentinhaber:
Union Carbide Corp., Danbury, Conn., US

⑦④ Vertreter:
Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Frhr. von Pechmann, E.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.; Goetz,
R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., Pat.-Anw., 8000
München

⑦② Erfinder:
Breneman, William Calvin, East Amherst, N.Y., US

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-OS 29 19 086

Dr. Wagner ACF
27. NOV. 1987

Dr. Schwirlich PK He
27. NOV. 1987



⑤④ Verfahren zur Herstellung von Silan und seine Verwendung zur Herstellung von hochreinem polykristallinem
Silicium

DE 33 11 650 C 2

1. Verfahren zur Herstellung von Silan durch Reaktion von Hüttensilicium, Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff bei 400 bis 600°C, Abtrennen des gebildeten SiH_2Cl_2 und SiHCl_3 als Kopfprodukt in einer Destillationszone von Siliciumtetrachlorid, Rückführen des SiCl_4 aus der Destillationszone in die Reaktionszone zur neuerlichen Umsetzung mit frischem Silicium und Wasserstoff, Disproportionieren des SiH_2Cl_2 und SiHCl_3 in einer Disproportionierungszone unter Bildung von Silan neben SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 und SiCl_4 , Rückführen des gebildeten SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 und SiCl_4 in die Destillations- und in die Disproportionierungszone zur weiteren Auftrennung bzw. Disproportionierung und Gewinnen des hochreinen Silans aus der Disproportionierungszone, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei überkritischem Druck des Gasgemisches H_2/SiCl_4 von 20,7 bis 41,4 bar durchführt.

2. Verwendung des nach Anspruch 1 erhaltenen hochreinen Silans zur Herstellung von hochreinem polykristallinem Silicium.

Beschreibung

Halbleiter-Silicium, wie es z. B. für Solarzellen geeignet ist, die durch fotovoltaischen Effekt Sonnenlicht direkt in elektrischen Strom umzuwandeln vermögen, wird im allgemeinen hergestellt, indem man Hüttensilicium — also wie es größtenteils durch Verhüttung erhalten wird — in flüchtiges Trichlorsilan umsetzt, welches dann durch chemische und physikalische Methoden gereinigt oder raffiniert wird, und man das reine Trichlorsilan schließlich zu polykristallinem Halbleiter-Silicium zersetzt, welches seinerseits dann auf Einkristalle gezogen werden kann. Die mit der Herstellung derartiger hoch-reiner Kristalle geringer Fehlstellen verbundenen Kosten sind natürlich sehr hoch.

Der erste Verfahrensschritt zur Umwandlung von Hüttensilicium in Trichlorsilan wird im allgemeinen mit Hilfe von Chlorwasserstoff in der Wirbelschicht oder im Fließbett bei einer Temperatur von etwa 300°C vorgenommen. Trichlorsilan liegt dann in einer Menge von etwa 85% in der Reaktionsmischung vor, welche darüber hinaus noch Siliciumtetrachlorid, Dichlorsilan, Polysilan und andere Metallhalogenide enthält. Obwohl dieses Verfahren in der Praxis bereits erfolgreich angewandt wird, erfordert es doch eine beträchtliche Anlagengröße und der Verbrauch an Hüttensilicium unter Berücksichtigung des erhaltenen reinen Siliciums ist sehr groß. Darüber hinaus ist das Reaktionsgemisch relativ schwierig zu handhaben und es treten Entsorgungsprobleme auf, die die Estandskosten des reinen Siliciums weiter erhöhen.

Aus der DE-OS 29 19 086 ist ein Verfahren zur Herstellung von reinem Silicium durch thermische Zersetzung von Trihalogensilan bei 600 bis 800°C zu hoch-reinem Silicium bekannt. Das Trihalogensilan wird nach diesem Stand der Technik aus Silicium, Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff in einem Reaktionsgefäß erhalten, dessen Wand auf einer Temperatur von >900°C gehalten wird, um Siliciumabscheidungen zu vermeiden. Nachteilig bei diesem bekannten Verfahren, welches bei Atmosphärendruck arbeitet, ist die in der Anlage auftretende Korrosion. Ein weiterer Nachteil dieses bekannten Verfahrens liegt darin, daß als Nebenprodukt Silici-

umtetrachlorid gebildet wird, welches im Hinblick auf den Gesamtprozeß verwertet, verkauft oder in anderer Weise genützt werden muß, und eine Quelle für Chlorwasserstoff erforderlich ist, die die Kosten hinaufreibt und die Anforderungen an die Sicherheitsbestimmungen höher schraubt.

Aufgabe der Erfindung ist eine verbesserte Verfahrensweise zur Herstellung von Trichlorsilan ausgehend von Hüttensilicium und Herabsetzung der Anzahl und Größe der Reaktionsgefäße oder Vereinfachung der Handhabung der Reaktionsmischung sowie Verringerung der mit der Entsorgung verbundenen Probleme und damit eine beträchtliche Herabsetzung der Kosten für hoch-reines Silan und letztlich Silicium.

Diese Aufgabe wird durch das im Patentanspruch 1 angegebene Verfahren gelöst.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird hoch-reines Silan in einem integrierten Prozeß ausgehend von Wasserstoff und Hüttensilicium in Gegenwart von Siliciumtetrachlorid erhalten. Nicht-umgesetztes Siliciumtetrachlorid wird für die weitere Umsetzung von Wasserstoff und Hüttensilicium in das Verfahren rückgeführt. Unerwünschte Nebenprodukte fallen in minimalen Mengen an und deren Beseitigung wird leicht erreicht durch Kondensieren einer geringen Menge von nicht-umgesetztem Siliciumtetrachlorid aus der Trichlorsilan-haltigen Reaktionsmischung; dieses Siliciumtetrachlorid mit Verunreinigungen wird verworfen ohne der Notwendigkeit, es vor der Hydrolyse für die Entsorgung zu verdünnen. Das hoch-reine Silan läßt sich, wenn erforderlich, weiter reinigen und kann dann in einem kontinuierlichen oder halb-kontinuierlichen Prozeß zu hoch-reinem Silicium zersetzt werden. Der dabei als Nebenprodukt anfallende Wasserstoff wird üblicherweise rückgeleitet in die Herstellung von Trichlorsilan und/oder, wenn gewünscht, als Trägergas für das zu zersetzende Silan verwendet.

Die Erfindung wird anhand des Fließschemas weiter erläutert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch höhere Wirksamkeit und verminderte Anlagengröße gegenüber den bekannten Verfahren aus und umfaßt die Rückführung nicht-umgesetzter Stoffe und Nebenprodukte, Minimierung von Abfallmaterial und Vereinfachung der Entsorgung.

Hüttensilicium, wie es hier verwendet wird, ist eine Siliciumsorte mit einem elektrischen Widerstand im allgemeinen in der Größenordnung von etwa 0,005 $\Omega \cdot \text{cm}$ und darüber, enthaltend etwa 3% Fe, 0,75% Al, 0,5% Ca und andere Verunreinigungen, die sich normalerweise in Silicium, welche durch carbo-thermische Reduktion von Quarz oder Kieselsäure erhalten worden ist, befinden. Für das erfindungsgemäße Verfahren kann man als Ausgangsmaterial auch Ferro-Silicium, enthaltend zumindest etwa 90% Si und bis zu 10% oder mehr Fe, anwenden. Selbstverständlich eignen sich auch Ferro-Siliciumsorten anderer Qualität, die von dem Begriff Hüttensilicium umfaßt werden sollen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zuerst Hüttensilicium mit Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid unter Bildung von Trichlorsilan entsprechend folgender Gleichung umgesetzt:



Das Reaktionsgemisch aus (1) enthält etwa 20 bis 30 Gew.-% Trichlorsilan — wasserstofffrei — und etwa 0,5 Gew.-% Dichlorsilan. Rest Siliciumtetrachlorid und

Verunreinigungen, die im wesentlichen aus mitgeführtem Siliciumpulver, Chlorwasserstoff, Metallhalogeniden, jedoch im wesentlichen ohne unerwünschten Polysilanen, bestehen.

Die Druck- und Temperaturbedingungen in der Reaktionszone verbessern wesentlich den Umsetzungsgrad und die Produktionsgeschwindigkeit in einer gegebenen Anlagegröße, so daß die Anforderungen an die Größe der Reaktionsanlagen und der Hilfsanlagen geringer gehalten werden können. Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen integrierten Prozesses sind die geringen Ansprüche an das Ausgangsmaterial und die geringen Entsorgungsprobleme.

In dem in dem Fließschema dargestellten erfindungsgemäßen Verfahren gelangt Hüttensilicium über eine Leitung (1) in einen geschlossenen Vorratstrichter (2) und über eine Leitung (3) in den Reaktor (4), wo Silicium mit Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid entsprechend obiger Gleichung (1) umgesetzt wird. Wasserstoff wird über Leitung (5) eingespeist und zusammen mit rückgeleitetem Siliciumtetrachlorid — über eine Leitung (6) herangebracht — in einem Verdampfer/Vorwärmer (7) auf Reaktionstemperatur gebracht und über eine Leitung (8) in den Reaktor (4) eingespeist.

Das Reaktionsgemisch, enthaltend Trichlorsilan, Dichlorsilan, Siliciumtetrachlorid, mitgeschlepptes Siliciumpulver, Metallhalogenide und andere Verunreinigungen, wird aus dem Reaktor (4) über eine Leitung (9) in eine Trennzone (10) geführt, wo es abgekühlt wird. Dabei kondensiert ein geringer Teil an nicht-umgesetztem Siliciumtetrachlorid. Die Gasphase aus dem Kondensator gelangt über eine Leitung (11) in einen Kondensator (12), den das Kondensat über eine Leitung (13) verläßt. Ein geringer Anteil von nicht-umgesetztem Siliciumtetrachlorid, beispielsweise in der Größenordnung von etwa 5 Gew.-% des gesamten Siliciumtetrachlorids, in dem Reaktionsgemisch zusammen mit mitgerissenem Siliciumpulver und anderen Verunreinigungen gelangt aus dem Kondensator (12) über eine Leitung (14) wieder in die Trennzone (10), aus welchem das einzige Abfallprodukt des Prozesses — nämlich Siliciumtetrachlorid zusammen mit mitgerissenem Siliciumpulver, Metallhalogeniden und anderen Verunreinigungen — über eine Leitung (15) ausgetragen wird. Aus dem Kondensator (12) gelangt der Wasserstoff über eine Leitung (16) zum Rücklauf-Gebläse (17) und von da über eine Leitung (18) in die Speiseleitung (5) zum Reaktor (4).

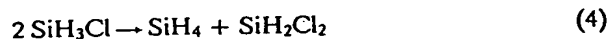
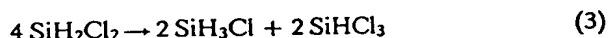
Die gereinigte flüssige Phase aus Kondensator (12) wird über eine Leitung (13) und (19) in einem Zwischenbehälter (20) und von dort über eine Leitung (21) in eine Destillationszone (22) geführt, aus welcher über Kopf Trichlorsilan und Dichlorsilan und vom Boden nicht-umgesetztes Siliciumtetrachlorid erhalten wird. Letzteres geht über eine Leitung (23) in einem Zwischenbehälter (24), von wo es über eine Leitung (6) zurück in den Reaktor (4) geführt wird. Das Kopfprodukt aus der Destillation wird auf eine Temperatur gebracht, bei der eine Disproportionierung zu Silan und als Nebenprodukte Monochlorsilan und Dichlorsilan stattfindet. Dies geschieht nach Überführung aus der Destillationszone (22) über eine Leitung (25). Durchströmen eines Rückflußkondensators (26) und Wiedereinleiten in die Destillierzone (22), wobei zuerst durch eine Leitung (27) der Gasstrom in einen Zwischenbehälter (28) und von dort in eine zweite Destillierzone (29) geführt wird, aus welcher vom Boden über eine Leitung (30), ein Zwischengefaß (31) und Pumpe (32) Trichlorsilan abgetrennt und in den ersten Disproportionierungsreaktor (33) geführt

wird. Dieser Reaktor enthält nicht-lösliches festes Anionenaustauscherharz mit tertiären Aminogruppen oder quaternären Ammoniumgruppen, die an einem Kohlenstoffatom hängen, und das auf einer für die Disproportionierung von Trichlorsilan nach folgender Reaktionsgleichung (2) erforderlichen Temperatur gehalten wird:



Das disproportionierte Gas aus (33), enthaltend Dichlorsilan und Siliciumtetrachlorid, gelangt nun über eine Leitung (34) in die erste Destillationskolonne (22) zur Auftrennung mit dem aus dem Reaktor (4) kommenden Trichlorsilan-haltigen Gasgemisch.

Das Kopfprodukt aus der zweiten Destillationszone (29) enthält Dichlorsilan, Monochlorsilan und angestrebtes Silan und gelangt über eine Leitung (35) in einen Kondensator (36), aus welchem flüssiges Dichlorsilan und Monochlorsilan — mit Ausnahme eines Rückfluß-Anteils — über eine Leitung (37) in einen zweiten Disproportionierungsreaktor (38) geführt wird, in welchem sich ein Anionenaustauscherharz befindet und in welcher Dichlorsilan entsprechend der Reaktionsgleichungen (3) und (4) zersetzt wird.



Das im zweiten Disproportionierungsreaktor (38) anfallende Silan und die Nebenprodukte Monochlorsilan und Trichlorsilan werden über eine Leitung (39) der zweiten Destillierzone (29) zur Auftrennung zusammen mit Dichlorsilan- und Trichlorsilan-haltigen Kopfprodukt aus der ersten Destillationszone (22) zugeführt. Die als Nebenprodukt anfallenden Mono-, Di- und Trichlorsilane aus dem (den) Disproportionierungsreaktor(en) (33) und/oder (38) werden entweder in die Destillierzone (22) oder (29) rückgeleitet, die einen Teil der gesamten Disproportionierungszone der geschilderten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt, welche natürlich für weitere Trennung und/oder Reaktion die Disproportionierungsreaktoren (33) und (38) enthält. Die gesamten Nebenprodukte werden zur neuerlichen Verwendung rückgeführt, d. h. Siliciumtetrachlorid geht in den Reaktor (4), Trichlorsilan geht in den ersten Disproportionierungsreaktor (33) und Dichlorsilan und Monochlorsilan in den zweiten Disproportionierungsreaktor (38). Silan ist also das einzige Prozeßprodukt, während Hüttensilicium und Wasserstoff die einzigen verbrauchten Ausgangsmaterialien sind.

Hochreines Silan erhält man nun als Kopfprodukt aus der Disproportionierungszone; dieses wird aus einem Kondensator (36) über eine Leitung (40) abgeführt und kann gegebenenfalls einer weiteren Reinigung (41/42) bis auf Halbleiter-Reinheit unterworfen werden. Die Reinigung kann man an einem Bett aus Aktivkohle oder Kieselgel oder durch Kryodestillation vornehmen.

Zur Herstellung von polykristallinem Silicium wird das hoch-reine Silan aus Leitung (40) oder (42) in eine thermische Zersetzungsstufe (43) geleitet, in der man das angestrebte hoch-reine polykristalline Silicium und als Nebenprodukt Wasserstoff erhält. Es wird zur weiteren Verarbeitung bzw. zur Anwendung über eine Leitung (44) ausgetragen, während der anfallende Wasserstoff über eine Leitung (45) gewonnen und gegebenenfalls zumindest zum Teil wieder in die Reaktionszone (4)

rückgeführt oder zur Verdünnung des Silans vor dessen Zersetzung verwertet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren setzt alle Arten von Abfallprodukten wesentlich herab und vereinfacht deren Beseitigung, während gleichzeitig die Gesamtumwandlung von Hüttensilicium in hoch-reines Silan und dieses zu Silicium für Sonnenzellen oder Halbleiters Zwecke verbessert wird.

Ein wesentlicher Gesichtspunkt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die anfängliche verbesserte Bildung von Trichlorsilan aus Hüttensilicium, wobei in der Reaktionszone bevorzugt eine Temperatur von 450 oder 500 bis 550°C herrscht und die Feststoffe ein Fließbett, eine Wirbelschicht, ein Festbett oder ein gerührtes Bett bilden. Der bevorzugte Druck liegt bei 27,6 bis 41,1 bar. Unter atmosphärischen Reaktionsbedingungen liegt die Bildung von Trichlorsilan nur in der Größenordnung von 15 bis 20 Mol-%, bei einem Druck > 6,9 bar bereits über 30%. Größere Mengen an angestrebtem Trichlorsilan erhält man schon in kleineren Reaktoreinheiten, was zu einer merklichen Senkung der Produktionskosten von Silan und Silicium gegenüber dem bekannten Verfahren beiträgt. Die Produktion von Trichlorsilan durch die bekannte Umsetzung von Hüttensilicium mit HCl bei etwa 300°C erfordert nicht nur viel größere Reaktionsanlagen, sondern führt auch zur Bildung beträchtlicher Mengen an Polysilan, welche zusätzliche Verfahrenskosten verursachen.

Die Begrenzung des Reaktionsdrucks auf 20,7 bis 41,4 bar beruht auf der überraschenden und wirtschaftlich sehr wesentlichen Erkenntnis, daß unter diesen Reaktionsbedingungen eine vorteilhafte Kombination der Ausbeute des angestrebten Trichlorsilans mit minimaler Korrosion erreicht wird. Die anfängliche Hydrierungsreaktion entsprechend obiger Gleichung (1) ergibt ein Reaktionsgemisch, welches im Reaktor schwere Korrosionsprobleme aufwerfen kann. Wie oben bereits darauf hingewiesen, enthält das Reaktionsgemisch etwa 20 bis 30 Gew.-% Trichlorsilan und eine geringe Menge an Dichlorsilan zusammen mit nicht-umgesetztem und rückzuleitendem Siliciumtetrachlorid, Siliciumpulver und Metallhalogeniden sowie Chlorwasserstoff und Wasserstoff. In einem solchen Milieu wird bei großtechnischer Produktion die Korrosion der Reaktorwände zu einem beträchtlichen Problem. Eigentlich wäre zu erwarten gewesen, daß gerade dieser hohe Druck das Korrosionsproblem vergrößert. Jedoch konnte überraschenderweise festgestellt werden, daß die Bildung an Trichlorsilan optimiert und das Korrosionsproblem minimiert wird und damit reines Silan und Silicium in wesentlich verbesserter Weise, als dies bisher möglich war, herstellbar ist.

Durch Reaktion der Reaktor-Werkstoffe — im allgemeinen Stahl — mit den Chloridionen entstehen als Korrosionsprodukte Metallchloride — in erster Linie FeCl_3 —; diese sind beim Reaktionsdruck relativ flüchtig und haben nach Ansicht der Fachleute die Tendenz, von der Reaktorinnenfläche wegzuwandern und dem korrosiven Angriff des Reaktionsgemischs immer wieder frische Flächen zu bieten. Dieses Problem tritt jedoch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren überraschenderweise nicht auf, weil Siliciumtetrachlorid in der Dampfphase verbleibt, also sich leichter von den Reaktorwänden entfernen läßt, und daher die anfänglich an der Reaktorwand gebildeten Metallchloride an dieser verbleiben und dort eine Schutzschicht gegen den weiteren korrosiven Angriff bilden.

Der kritische Druck des Reaktionsgemischs von Sil-

ciumtetrachloriddampf und Wasserstoff liegt bei etwa 18,975 bar abs. Bei einem Reaktionsdruck > 20,7 bar abs. besteht eine ausreichende Toleranz für großtechnischen Betrieb, um zu gewährleisten, daß Siliciumtetrachlorid in der Dampfphase und die Reaktorwand durch eine Schicht von Metallchloriden geschützt bleibt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid im Reaktor vorgemischt werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform für die großtechnische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden sie jedoch getrennt vorgewärmt, und zwar Wasserstoff auf eine Temperatur über dem kritischen Druck des Gemisches $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ im Bereich von 20,7 bis 41,4 bar abs. und Siliciumtetrachlorid auf 400 bis 600°C bei einem Druck über dem kritischen Druck von Siliciumtetrachlorid bis hinauf zu 41,4 bar abs. Der kritische Druck von Siliciumtetrachlorid liegt bei etwa 36,57 bar abs., so daß ein eng begrenzter und höherer Druckbereich bei getrennter Vorwärmung von Siliciumtetrachlorid einzuhalten ist. Bei dem angestrebten Druckbereich über dem kritischen Druck von Siliciumtetrachlorid liegt eine einzige Phase vor, während bei einem geringeren Druck ein Schnellverdampfen von flüssigem Siliciumtetrachlorid in großer Menge mit hoher Geschwindigkeit zu schweren Betriebsproblemen und Sicherheitsproblemen, insbesondere in den Wärmeaustauscheranlagen zum Vorwärmen des Siliciumtetrachlorids auf Reaktionstemperatur, führen könnte.

Es wurde festgestellt, daß bei einem Druck von > 41,4 bar abs. keine erhöhte Bildung an Trichlorsilan in Verbindung mit geringerem korrosivem Angriff oder mit anderen Vorteilen eintritt.

Durch die Freihaltung der Reaktorwand, Entfernung von Siliciumtetrachlorid und Verringerung der Flüchtigkeit der Korrosionsprodukte wird bei den erfindungsgemäß einzuhaltenden Druckbereichen die Korrosion minimal gehalten, während die Bildung von Trichlorsilan bei großtechnischer Produktion optimal ist.

In der Reaktionszone kann man einen Kupferkatalysator anwenden, jedoch ist dies nicht wesentlich. Dazu eignet sich metallisches Kupfer oder ein Gemisch von Kupfer und Kupferoxiden, wie man es im allgemeinen durch übliche Kupferfällungsverfahren erhält. Im allgemeinen wird Kupferpulver mit einer Feinheit von etwa 0,104 mm — ähnlich dem aufgemahlenden Silicium — angewandt, während die Kupferoxide feiner sein sollten, nämlich etwa $10 \mu\text{m} \cdot \text{CuCl}_2$ ist für diesen Zweck ebenfalls brauchbar. Der Kupferkatalysator wird in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht Hüttensilicium und Kupferkatalysator, in der Reaktionszone angewandt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt nach dieser Reaktion ein Kondensieren einer geringen Menge von nicht-umgesetztem Siliciumtetrachlorid im Trichlorsilan-haltigen Reaktionsgemisch, welches nach Abtrennen von Di- und Trichlorsilan in die Reaktionszone rückgeführt wird. Temperatur und Druck ist so einzustellen, daß bei der Entfernung der Verunreinigungen, nämlich mitgerissenes Siliciumpulver, Metallhalogenide und andere Verunreinigungen, wie geringe Mengen an Kupfer aus dem Katalysator, somit maximale Mengen an Siliciumtetrachlorid für den Rücklauf zur Verfügung stehen. Durch die Abwesenheit von nennenswerten Mengen gefährlicherer Polysilane, wie dies bei üblichen Verfahren der Fall ist, kann das nicht-umgesetzte Siliciumtetrachlorid, enthaltend Siliciumpulver und Verunreinigungen, ohne der Notwendigkeit einer Verdün-

nung mit zusätzlichem Siliciumtetrachlorid vor der Hydrolyse zur Beseitigung dieses Nebenprodukts abgeleitet werden.

Die an sich bekannten Disproportionierungen werden in Gegenwart beispielsweise eines unlöslichen festen Anionenaustauschers, enthaltend tertiäre Aminogruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen, an einem Kohlenstoffatom durchgeführt. Diese Harze haben eine makronetzartige Struktur; solche mit tertiären Aminogruppen werden im allgemeinen bevorzugt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in den Disproportionierungsreaktoren — wie üblich — Harz in einer Menge in der Größenordnung von etwa 20 kg Harz je kg gebildetes Silan und Stunde eingesetzt. Die Disproportionierung kann in der Dampfphase oder in flüssiger Phase durchgeführt werden, jedoch arbeitet man im allgemeinen mit Vorteil im Reaktor (33) in der Dampfphase bei einer Temperatur von 80 bis 150°C und im Reaktor (38) in flüssiger Phase bei einer Temperatur von 55 bis 60°C bis herunter zu etwa 0°C.

Es kann jeder beliebige handelsübliche Katalysator zur Erleichterung der gewünschten Disproportionierung von Trichlorsilan zu Dichlorsilan und von Dichlorsilan zu Monochlorsilan und schließlich zu Silan angewandt werden. Das oben erwähnte Ionenaustauschende Harz ist für diesen Zweck sehr geeignet.

Die Disproportionierung von Trichlorsilan ist auch in geringerem Ausmaß, als für die Silanherstellung nötig, möglich. So kann man beispielsweise Trichlorsilan durch eine Disproportionierungszone zur Umwandlung in Dichlorsilan ohne einer weiteren Disproportionierung zu Silan führen. Das Dichlorsilan kann dann bei ausreichender Temperatur direkt zu Silicium zersetzt werden.

Das aus der Disproportionierungszone gewonnene hoch-reine Silan (Reinheit 97 bis 99%) enthält noch als einzige Verunreinigung 3 bis 1% Monochlorsilan. Wie oben bereits angedeutet, läßt sich dieses Silan noch weiter auf Halbleiterreinheit reinigen, z. B. über Kiesegel und Aktivkohle, zur Adsorption von Monochlorsilan oder durch Kryodestillation, um Spuren von Monochlorsilan und restliche Verunreinigungen, die von dem Ionenaustauscherharz nicht entfernt worden sind, auszuschneiden. Die Kryodestillation ist dann angebracht, wenn Diboran B_2H_6 — eine elektronisch aktive Verunreinigung — mit dem niedersten Siedepunkt von $-93^\circ C$ von dem Silan, Kp. $-122^\circ C$, getrennt werden muß.

Die meisten Verunreinigungen werden als Schlamm aus dem Abscheider (10) über die Schlammleitung (15) ausgetragen. Wird mit diesem Schlamm nicht das gesamte Bortrichlorid — Kp. $-12^\circ C$ — entfernt oder an Ionenaustauscherharz zurückgehalten, muß es in der Reinigungszone (41) abgeschieden werden. Es wird im Silan von Halbleiterreinheit ein Fremdstoffgehalt in der Größenordnung von ppb — und nicht nur in der Größenordnung von etwa 0,05% oder 500 ppm — angestrebt. Restliches Chlor wird gegebenenfalls entfernt, um Korrosion bei der nachfolgenden Zersetzung des Silans zur Bildung von hoch-reinem polykristallinem Silicium zu vermeiden.

Die Zersetzung des Silans geschieht nach folgender Gleichung (5):



Dieses hoch-reine polykristalline Silicium wird vorzugsweise direkt eingeschmolzen und aus der Schmelze

in an sich bekannter Weise Einkristalle gebildet.

Die Zersetzung des Silans bei 390 bis 1400°C, vorzugsweise bei 800 bis 1000°C, kann kontinuierlich oder halbkontinuierlich unter Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck bis zu 6,9 bar oder darüber stattfinden. Bei erhöhten Drücken ist die Produktionsgeschwindigkeit von Silicium höher und es werden größere Teilchen gebildet; die Teilchengröße liegt im allgemeinen im Submicronbereich bis zum unteren Micronbereich, z. B. bei etwa 5 μm .

Durch die Turbulenz in der Reaktionszone kommt es zur Verringerung einer heterogenen Zersetzung an der Reaktorwand und damit einer Siliciumabscheidung darauf.

Beispiel

Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung von Hütten-silicium, Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid im Reaktor (4) herrscht beispielsweise ein Molverhältnis von etwa 1 : 2; das Molverhältnis $H_2 : SiCl_4$ beträgt etwa 1 : 1; vorgewärmt wird auf 500°C, und die Reaktionsgase werden vor Einführung in den Reaktor (4) auf einen Druck von 22,4 bar verdichtet. Das Reaktionsgas verläßt den Reaktor (4) mit einer Temperatur von 500°C und einem Druck von 20,7 bar. Im Kondensator (12) werden z. B. etwa 5% Siliciumtetrachlorid, welches mitgerissenes Siliciumpulver und Verunreinigungen aufnimmt, kondensiert und aus dem Abscheider (10) über die Austragleitung (15) ausgetragen. Ein Teil des Kondensators (12) hat daher eine Temperatur von 25°C, während der andere Teil sich bei einer Temperatur von etwa $-15^\circ C$ befindet, so daß der rückgeleitete Wasserstoff in Leitung (16) eine Temperatur von $-15^\circ C$ hat. Das Reaktionsgemisch in Leitung (21) zu der Destillierkolonne (22) hat eine Temperatur von 25°C und steht unter einem Druck von 3,45 bar, während rückgeleitetes Siliciumtetrachlorid aus der Kolonne (22) mit 124°C unter gleichem Druck austritt.

Die die Kolonne (22) verlassenden Di- und Trichlorsilane mit 65°C unter einem Druck von 3,45 bar in Leitung (27) gelangen in den Zwischenbehälter (28) und von dort in die Kolonne (29), aus der über Leitung (30) Trichlorsilan mit 70°C unter einem Druck von 2,76 bar zur Einführung in den Disproportionierungsreaktor (33) austritt, welchen Dichlorsilan und Siliciumtetrachlorid mit 80°C unter einem Druck von 3,45 bar verlassen. Das Kopfprodukt aus Kolonne (29) gelangt über Leitung (35) in den Kondensator (36), der in der ersten Stufe bei $-30^\circ C$ und in der zweiten Stufe bei $-60^\circ C$ arbeitet; Silan wird über Leitung (40) gewonnen, während alle anderen Stoffe als Rücklauf in der Kolonne (29) verbleiben und als flüssiger Strom durch die Leitung (37) in den Disproportionierungsreaktor (38) gelangen. Der Strom in der Leitung (37) hat eine Temperatur von 0°C und einen Druck von 2,56 bar, während die den Reaktor (38) verlassende Mischung 55°C bei gleichem Druck besitzt. Das hoch-reine Silan der Leitung (40) mit $-60^\circ C$ unter gleichem Druck gelangt in die Reinigungszone (41), in deren Aktivkohlefalle restliches Monochlorsilan abgetrennt wird.

Bei großtechnischer Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid entsprechend obigem Beispiel vormischen und bei einem Druck über dem kritischen Druck des Gemischs $H_2 + SiCl_4$, das ist 22,425 bar, vor Einführung in den Reaktor (4) auf 500°C vorwärmen. Es ist auch möglich und in der Praxis wünschenswert, Wasserstoff

bei dem gewünschten Reaktionsdruck von 22,425 bar auf 500°C vorzuwärmen, während Siliciumtetrachlorid, getrennt bei einem Druck von etwa 39,675 bar, auf 500°C vorgewärmt wird. Das vorgewärmte Siliciumtetrachlorid kann sich dann auf 22,425 bar entspannen und durch den Reaktor (4) im Gemisch mit getrennt vorgewärmtem Wasserstoff zur Reaktion mit dem Hüttensilicium entspannt werden, so daß man ein Trichlorsilanhaltiges Reaktionsgemisch erhält, welches dann — wie oben — weiter behandelt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

